

# EUROPEAN PATENT OFFICE

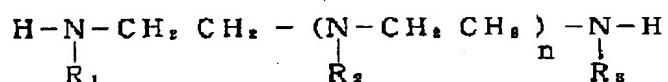
## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08059783  
PUBLICATION DATE : 05-03-96

APPLICATION DATE : 24-08-94  
APPLICATION NUMBER : 06199892

APPLICANT : MITSUI TOATSU CHEM INC;

INVENTOR : UEDA HIROSHI;



INT.CL. : C08G 18/50 C08J 9/02 // (C08G 18/50  
, C08G101:00 ) C08L 75:04

TITLE : SEMI-RIGID URETHANE FOAM, ITS  
PRODUCTION AND INTEGRAL  
MOLDING METHOD

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the semi-rigid polyurethane foam short in a demolding time, excellent in productivity, fogging resistance and resistance against the deterioration of the surfaces of polyvinyl chloride, and useful for automotive interiors, etc., by reacting a specific resin component with an isocyanate component.

CONSTITUTION: This semi-rigid polyurethane foam is obtained by reacting a resin component with an isocyanate component such as polymethylenepolyphenylenepolyisocyanate. The resin component comprises a polyol containing 5-80 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of the whole amount of polyols) of an amine-based polyetherpolyol using a compound of the formula ( $\text{R}_1-\text{R}_3$  are 1-3C lower alkyl, alkenyl;  $n$  is 0-3) as an amine base material and having a mol.wt. of 1500-12000, 1-30 pts.wt. of a polyetheramine having the primary or secondary amino group at the molecular end and having a mol.wt. of 1500-12000, water and other auxiliaries.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59783

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup> C 08 G 18/50 C 08 J 9/02 // (C 08 G 18/50 101:00) C 08 L 75:04	識別記号 N E E 府内整理番号 C F F	F I	技術表示箇所
--	----------------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全9頁)

(21)出願番号 特願平6-199892	(71)出願人 000006068 三ツ星ベルト株式会社 兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号
(22)出願日 平成6年(1994)8月24日	(71)出願人 000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
	(72)発明者 鈴木 茂雄 愛知県小牧市大字西之島1818番地 三ツ星 ベルト株式会社内
	(72)発明者 近藤 研一 愛知県小牧市大字西之島1818番地 三ツ星 ベルト株式会社内
	(74)代理人 弁理士 最上 正太郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半硬質ウレタンフォーム、その製造法及び一体成形法

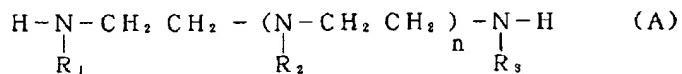
(57)【要約】

【構成】 アミンベースポリエーテルポリオールを含むポリオール、ポリエーテルポリアミン、水、および助剤等よりなるレジン成分とポリイソシアナート成分を反応させて得られる半硬質ウレタンフォームにおいて、分子量1500～12000のアミンベースポリエーテルポリオールをポリオールの総量100重量部中、5～80重量部使用し、且つ分子量1500～12000のポリエーテルポリアミンをポリオールの総量100重量部に対して、1～30重量部使用した半硬質ポリウレタンフォーム、その製法及び表皮との一体成形法。

【効果】 脱型時間が短く、フォッギング性、表皮の変色および劣化が改良される。

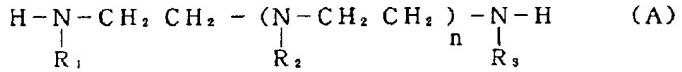
### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミンベースポリエーテルポリオールを含むポリオール、ポリエーテルポリアミン、水その他助剤を含むレジン成分とイソシアナート成分を反応させて得られる半硬質ウレタンフォームにおいて、アミンベースポリエーテルポリオールが分子量1500～12000のものであり、その使用量がポリオールの総量100重量部中5～80重量部であり、ポリエーテルポリアミンが末端に1級およびまたは2級アミンを有し、分子量



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は炭素数1～3の低級アルキル基又はアルケニル基を、 $n$ は0または1～3の整数を表す。)

【請求項3】 アミンベースポリエーテルポリオールを含むポリオール、ポリエーテルポリアミン、水その他助剤を含むレジン成分とイソシアナート成分を反応させて得られる半硬質ウレタンフォームにおいて、アミンベースポリエーテルポリオールが分子量1500～12000のものであり、その使用量がポリオールの総量100重量部中5～80重量部であり、ポリエーテルポリアミ



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は炭素数1～3の低級アルキル基又はアルケニル基を、 $n$ は0または1～3の整数を表す。)

【請求項5】 型に装着した表皮と、これに注型し発泡して得られる請求項1項記載の半硬質ウレタンフォームとが一体成形であること特徴とする半硬質ウレタンフォームの成形方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車内装材、例えばインスツルメンタルパネル、ドアトリムアップ部、アームレスト、ヘッドレスト等に用いられる半硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】 上記、自動車内装材の製造方法としては、軟質ポリ塩化ビニル表皮を下型に装着し、ASG樹脂、ABS樹脂等の芯材を上型に装着して、表皮上に半硬質ポリウレタンフォーム原液を注入して、発泡硬化させる3層構造一体成形法が使われている。

【0003】 上記内装材を車内に装着し長期間使用していると、地域によっては車内温度が120℃～130℃に上がり、ウレタンフォーム中に含まれる低沸点のアミン触媒、難燃剤、安定剤等が塩ビ表皮を通り抜け車内に移行し、ガラス等に付着し、曇らせる現象（フォッギングという）が最近問題になっている。又、アミン触媒が

1500～12000のものであり、その使用量がポリオールの総量100重量部に対して1～30重量部であることを特徴とする半硬質ウレタンフォーム。

【請求項2】 分子量1500～12000のアミンベースポリエーテルポリオールのアミン基材が下記一般式（A）で示される化合物であることを特徴とする請求項1項記載の半硬質ウレタンフォーム。

#### 【化1】

シが末端に1級およびまたは2級アミンを有し、分子量1500～12000のものであり、その使用量がポリオールの総量100重量部に対して1～30重量部であることを特徴とする半硬質ウレタンフォームの製造方法。

【請求項4】 分子量1500～12000のアミンベースポリエーテルポリオールのアミン基材が下記一般式（A）で示される化合物であることを特徴とする請求項1項記載の半硬質ウレタンフォームの製造方法。

#### 【化2】

軟質ポリ塩化ビニル表皮の脱塩化水素を促進して変褪色させ、同時に表皮中の可塑剤がウレタンフォーム中に移行する為、表皮そのものが軟質系から硬質系になり、劣化現象を起こすと言われている。

【0004】 これらのフォッギング、表皮の変褪色、劣化現象を改良するためには、ウレタンフォーム中に含まれるアミン触媒を非反応型から反応型にしたり、触媒量を減らすことが考えられてきた。しかしながら、反応型の触媒は硬化反応が遅く又、触媒量を減らした場合、生産性が低下する欠点があった。このように生産性を維持して、フォッギング、表皮の変褪色、劣化現象を改良するには限界があった。

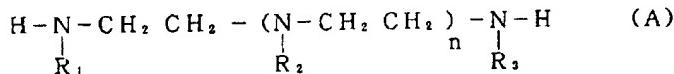
#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、ウレタンフォーム中のアミン触媒を低減して、フォッギング、表皮の変褪色、劣化現象を改良し、しかも、生産性を維持した半硬質ウレタンフォームの製造法を提供することを目的とするものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記問題点を解決する目的で銳意検討した結果、本発明に達した。即ち、本発明は、アミンベースポリエーテルポリオールを含むポリオール、ポリエーテルポリアミン、水その他助剤を含むレジン成分とイソシアナート成分を反応させて得られる半硬質ウレタンフォームにおいて、アミ

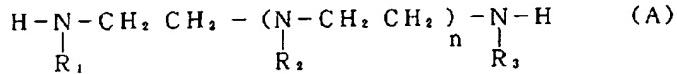
ンベースポリエーテルポリオールが分子量1500～12000のものであり、その使用量がポリオールの総量100重量部中5～80重量部であり、ポリエーテルポリアミンが末端に1級およびまたは2級アミンを有し、分子量1500～12000のものであり、その使用量がポリオールの総量100重量部に対して1～30重量部であることを特徴とする半硬質ウレタンフォーム、お



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数1～3の低級アルキル基又はアルケニル基を、nは0または1～3の整数を表す。)

【0008】さらに本発明は、型に装着した表皮と、これに注型し発泡して得られる前記半硬質ウレタンフォームとが一体成形であること特徴とする半硬質ウレタンフォームの成形方法である。

【0009】本発明において、分子量1500～1200のアミンベースポリエーテルポリオールに用いられるアミン基材としては、例えば、アンモニア、モノアルキルアミン、モノ-,ジ-,トリアルカノールアミン、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキ



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数1～3の低級アルキル基又はアルケニル基を、nは0または1～3の整数を表す。)

【0011】上記一般式(A)で示される化合物としては、ジメチルエチレンジアミン、トリメチルジエチレンジアミン、テトラメチルトリエチレンテトラミン、メチルエチルエチレントリアミン、トリエチルジエチルトリアミン、ジメチルイソプロピルジエチレントリアミン、トリメチルエチルトリエチレントリアミンが含まれ、特にトリメチルジエチレンジアミンが最も好ましい。

【0012】上記アミン化合物を基材にして、これにプロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド等に代表されるアルキレンオキシドを単独で、または併用して付加することにより、分子量1500～1200のアミンベースポリエーテルポリオールを得ることが出来る。例えば、アミン化合物に付加するプロピレンオキシドとエチレンオキシドの重量比率は、100:0～60:40が好ましく、特に80:20付近が好ましい。エチレンオキシドの重量比率が、40%以上だと、得られたフォームが収縮するので好ましくない。

【0013】エチレンオキシドの付加方法は、分子鎖端にエチレンオキシドを付加させたチップドタイプでも分子鎖中にエチレンオキシドを付加させたバランスタイプでも良い。

およびその製造方法に関するものである。

【0007】さらに本発明は、分子量1500～1200のアミンベースポリエーテルポリオールのアミン基材が下記一般式(A)で示される化合物であることを特徴とする前記半硬質ウレタンフォームおよびその製造方法に関するものである。

### 【化3】

レンジアミンがあげられる。アミン基材としては、例えばピリジン、アニリン、ピペラジン等の環状アミンも使用できる。またアミン基材としては、例えばトリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ジアミンも使用できる。さらにアミン基材としては、低分子量のアミン末端ポリエーテルポリオール、アミノエチルピペラジン等も含まれる。

【0010】より好ましいアミン基材としては、分子内部に1個以上のアルキル置換アミノ基を有し、分子末端に2級アミンを有する下記一般式(A)で示される化合物が使用できる。

### 【化4】

【0014】得られたアミンベースポリエーテルポリオールの分子量が12000より大きいと粘度が高過ぎて使用し難く、1500より小さいと得られたフォームが収縮するので好ましくない。

【0015】該アミンベースポリエーテルポリオールの量は、ポリオール総量100重量部中、5～80重量部が適当である。5重量部より少ないとアミン触媒濃度を低減することが出来ず80重量部より多いと反応性が速くなり過ぎ、型内の液流れ性が不十分になる。

【0016】該アミンベースポリエーテルポリオール以外のポリオールとしては、公知のものが使用可能であるが、特に好ましいものは、水又はエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ショ糖等のポリヒドロキシ化合物に、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド等に代表されるアルキレンオキシドを単独で、または併用して付加することにより、分子量1500～12000のポリエーテルポリオールを得ることが出来る。

【0017】又、これらのポリエーテルポリオール中でアクリルニトリル或はスチレンをグラフト重合させたポリマーポリオール、或はポリエーテルポリオールとポリマーポリオールの混合物、及びアジピン酸、セバチン酸等の二塩基酸の1種または2種以上とエチレングリコ-

ル、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールの1種または2種以上とを、多価アルコールの量を化学量論的に過剰にして反応させて得られた末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、カブロラクトンを開環重合して得られるポリカブロラクトンポリオール等も含まれる。

【0018】本発明に使用されるポリエーテルポリアミンとは、平均分子量が1500～12000の末端に第1級及び／又は第2級アミノ基を含むものである。該ポリエーテルポリアミンは、好ましくは、平均官能基数が2～4であり、分子末端に第1級及び／又は第2級アミノ基を少なくとも50当量%以上、さらに好ましくは80～100当量%含むポリエーテルポリアミンである。分子末端の第1級及び／又は第2級アミノ基以外の残基は第1級及び／又は第2級ヒドロキシル基であるものが好ましい。

【0019】このポリエーテルホーリアミンは公知の方法により製造出来る。公知の方法の一つは、ポリヒドロキシポリエーテル（例えば、ポリプロピレンポリエーテルグリコール）のアミノ化反応である。例えば、米国特許3654370、3838076各号明細書にはニッケル、クロム、銅触媒の存在下にポリオールと、アンモニアと水素とを高圧で反応させることにより、ポリエーテルポリアミンを製造する方法が記載されている。

【0020】好的なポリエーテルポリアミンの例としては、グリセリンにプロピレンオキシドを付加重合した後、アミノ化して得た平均分子量5000、アミノ化率95%のポエーテルトリアミン（テキサコ社、商品名ジェファーミンT-5000）がある。ポリエーテルポリアミンの分子量が、12000より大きいと粘度が高過ぎて使い難く、1500より小さいと得られたフォームが収縮するので好ましくない。ポリエーテルポリアミンの使用量としては、ポリオールの総量100重量部に対して、1～30重量部使用することが望ましい。ポリエーテルポリアミンの使用量が1重量部より少ないと脱型時間の短縮と表皮の耐久性能に効果なく、30重量部より多いと反応が早過ぎて得られたフォームが収縮するので好ましくない。

【0021】本発明に用いることのできるイソシアナートとしては、公知のものが使用可能であるが、特に好ましいものは、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（クルドMDI）、或は、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（クルドMDI）とポリオールを反応させて得られる末端イソシアナート基のブレポリマーである。MDIおよびクルドMDIとの混合物、前記混合物とウレトニイミン化した変性液状MDIの混合物も好適に使用出来る。

【0022】本発明に於て使用出来る架橋剤としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アニリン

1モルにプロピレンオキシド、エチレンオキシドを2～3モル付加した化合物、エチレンジアミンに1モルにプロピレンオキシド、エチレンオキシドなどのアルキレンオキシドを4～5モル付加した化合物が挙げられる。その使用量はポリオール成分100重量部に対して、1～10重量部である。水以外の発泡剤の併用も可能である。

【0023】本発明に使用する水は、芳香族イソシアナートと反応して、ポリ尿素成分を形成するほか、主たる目的は炭酸ガスを発生して発泡剤として作用するものであり不可欠の成分である。その使用量はポリオール成分100重量部に対して、1～10重量部である。水以外の発泡剤の併用も可能である。

【0024】本発明に使用する発泡用アミン触媒は例えばウレタン化アミン触媒のトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロパールアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-オクダデシルモルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、ジエチレントリアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルブロビレンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルブタンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス-[2-(N、N-ジメチルアミノ)エチル]エーテル、N、N-ジメチルベンジルアミン、N、N-ジメチルシクロヘキシリルアミン、N、N、N'、N'-N"一ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチレンジアミンのギ酸塩および他の塩、第一および第二アミンのアミノ基のオキシルアルキレン付加物、N、N-ジアルキルピペラジン類のようなアザ環化合物、特開昭52-043517のβ-アミノカルボニル触媒、特開昭53-014279のβ-アミノニトリル触媒等である。これらの触媒は単独又は混合して用い、その使用量は活性水素をもつ化合物100重量部に対して、0.1～10重量部である。

【0025】本発明に場合により使用する整泡剤としては、従来公知の有機珪素系活性剤であり、例えば、日本ユニカ（株）製のL-520、L-532、L-540、L-544、L-550、L-3350、L-5305、L-3600、L-3601、L-5305、L-5307、L-5309、L-5710、L-5720、L-5740M、L-6202などであり、トレシリコン（株）製のSH-190、SH-192、SH-194、SH-200、SRX-253、SRX-274C、SF-2961、SF-2962、SRX-280A、SRX-294Aなどであり、信越シリコーン

(株) 製のF-114、F-121、F-122、F-220、F-230、F-258、F-260B、F-317、F-318、F-341、F-601、F-606、X-20-200、X-20-201などであり、東芝シリコーン(株)製では、TFA-4200、TFA-4202などである。これらの整泡剤の使用量は、活性水素をもつ化合物100重量部に対して、0.1~1.0重量部である。

【0026】又、難燃剤として例えば、トリス(2-クロロエチル)ホスフェイト、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェイト、トリス(ジブロモプロピル)ホスフェイト、大八化学製CR-505及びCR-507、アクゾ・ジャパン社製Fyrol-6などを使用する。その他、可塑剤、安定剤、着色剤等を必要に応じ添加することができる。

【0027】本発明に於てポリウレタン製造時のイソシアート指数[NCO/活性水素含有基の当量比×100] (NCO/OHと略す) は、60~140、好ましく70~120、特に好ましくは80~110である。

【0028】ポリウレタンの製造は通常用いられる製造設備が利用できる。閉鎖モールド或は開放モールド内で各種の発泡の製造が出来る。ポリウレタンの製造は、普通低圧或は高圧の機械装置を用いて原料を混合反応させることにより行われる。

【0029】本発明の製造はモールドフォームの製造に有用である。又、RIM(反応射出成形)によても可能である。得られるポリウレタンは軟質、半硬質フォームのいずれでもよいが半硬質フォームが好ましい。得られるポリウレタンの密度は0.03~0.30g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることが好ましい。密度が0.03g/cm<sup>3</sup>未満であると成形性が悪くなり好ましくなく、0.30g/cm<sup>3</sup>を越えると経済的に好ましくない。本発明で得られる半硬質ウレタンフォームは主として、自動車内装部品、例えば、クラッシュパッド、アームレスト、ヘッドレスト等に用いられる。

【0030】以下に、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0031】実施例、及び比較例に用いた原料は次のとおりである。

#### 1. ポリオール成分

(1) POP 31-28 (三井東圧化学製)  
ポリエーテルポリオール中でアクリロニトリルとスチレンをグラフト重合したポリマー・ポリオールで、水酸基価28mgKOH/gである。

#### (2) ポリオール-A

グリセリンにプロピレンオキシドとエチレンオキシドを80:20の比で付加して得た分子量6000、水酸基価28mgKOH/gのポリエーテルポリオール。

#### 2. アミンベースポリエーテルポリオール成分

#### (3) ポリオール-B

トリメチルジエチレントリアミンにプロピレンオキシドとエチレンオキシドを80:20の比で付加して得た分子量4000、水酸基価28mgKOH/gのポリエーテルポリオール

#### (4) ポリオール-C

トリエタノールアミンにプロピレンオキシドとエチレンオキシドを80:20の比で付加して得た分子量6000、水酸基価28mgKOH/gのポリエーテルポリオール。

#### 【0032】3. ポリエーテルポリアミン成分

(5) JT-5000 (ジェファーミンT-5000、テキサコ社製)  
分子量5000のポリエーテルトリアミン。

#### 【0033】4. 触媒成分

(6) 触媒A; トリエチルアミン  
(7) 触媒B; トリエチレンジアミン33%DPG溶液  
5. 架橋剤成分

(8) 架橋剤DEOA; ジエタノールアミン

#### 6. 発泡剤成分

#### (9) 水

#### 【0034】7. イソシアート成分

(10) イソシアートA; ポリメリックMDI (三井東圧化学社製コスモネートM-200)

【0035】自由発泡では、発泡が開始する時間(以下クリームタイム)、フォームに棒を突き刺し、棒を引き上げた時フォームが糸を引く時間(ゲルタイム)、及び発泡が終了するまでの時間(ライズタイム)を測定した。キュア(硬化)性は予め40℃に調整した型にウレタン原液を注入、指触後の指跡(フィンガーネール)が残らない脱型時間を測定した。脱型硬度は、アスカーキュービック硬度計で測定した。

【0036】塩ビ表皮の耐熱劣化試験は以下の様に行なった。予め40℃に調整した上記モールドの下型に軟質ポリ塩化ビニル表皮を装着し、その上にウレタン原液を注入し、上型を締めて室温で4分間放置した後、得られた2層一体成形品をモールドより取り出し、1日後2層成形品を110℃のオーブンに400時間放置した後、軟質ポリ塩化ビニル表皮の変退色△Eを東京電色株式会社製の色差計で測定した。又、表皮の伸び値(E<sub>L</sub>)を測定し、劣化状況を調べた。

【0037】フォッギングテストは以下の様に行なった。上記の軟質ポリ塩化ビニル表皮と半硬質ウレタンフォームの一体品を、20×20×10mmの直方体サンプルに切断し、表皮を剥したサンプルを蓋なしの丸口ガラス瓶(100cc、入り口外径32mm)に入れ、蓋として氷水の入った外径85mmのガラスシャーレをかぶせた。100ccのガラス瓶の首部から下はオイルバス中で110℃×3時間保持した。フォッギングの量は、付着物が外底に付いたシャーレをそのままデシケーター中

に一晩放置し、翌朝シャーレの重量を測定し、実験前のシャーレとの重量差を求めた。元のサンプルの重量に対する上記で求めた重量差の値を%で表示した。

【0038】実施例1、2、3、4のレジン成分とイソシアナート成分を重量部で表1に示す重量部で混合し、25°Cにおける自由発泡（フリープローイング）と、50×200×200mmの矩型モールドによる成形を行

った。アミンを基材とするポリエーテルとポリエーテルトリアミンを併用した実施例1、2、3、4はキュア一性（硬化時間）、フォッギング、塩ビ耐熱性とも良い値を示した。結果を表1に示す。

### 【0039】

【表1】

単位 重量部

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
レジン成分	POP 31-28	1.0	1.0	1.0	1.0
	ボリオール-A	4.0	4.0	4.0	4.0
	ボリオール-B	5.0	5.0		
	ボリオール-C			5.0	5.0
	DEOA	2.0	2.0	2.0	2.0
	JT-5000	1.0	2.0	5	1.5
	水	2.4	2.4	2.4	2.4
	触媒 A	0.2	0.2	0.2	0.2
	触媒 B	0.1	0.1	0.1	0.1
	イソシアナート A (NCO/OH)	54.0 105	54.9 105	53.6 105	54.4 105
モールド発泡	CT(秒)	1.6	1.4	1.7	1.3
	GT(秒)	5.5	5.0	6.0	4.8
	RT(秒)	10.0	9.5	10.5	8.5
	硬化時間(分)	2	1.5	2	1.5
	密度(g/cm³)	0.18	0.18	0.18	0.18
	脱型硬度(TypeC)	42	43	43	44
	成形状況	良	良	良	良
	フォッギング(%)	0.14	0.13	0.15	0.14
	色差 ΔE	0.8	0.9	0.9	0.9
	表皮のEL(%)	190	190	170	150

【0040】比較例1、2、3、4、5のレジン成分とイソシアナート成分を表2に示す重量部で混合し、25°Cにおける自由発泡（フリープローイング）と、20×1000×300mmの矩型モールドによる成形を行った。比較例3、4に示す様にアミンを基材とするポリエーテルを使用した場合、同じキュア一時間でも触媒量が少なくてすみ、フォッギング及び塩ビの耐熱劣化に優れ

る。比較例2の場合、JT-5000(10部)の添加はキュア一性、フォッギング、塩ビ耐熱劣化にやや効果を示した。JT-5000(40部)を添加した比較例5の場合、反応が早過ぎる為か、得られたフォームが収縮した。結果を表2に示す。

### 【0041】

【表2】

単位 重量部

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
レジン成分	POP 31-28	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ボリオール-A	9.0	9.0	4.0	4.0	4.0
	ボリオール-B			5.0		
	ボリオール-C				5.0	5.0
	DEOA	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	JT-5000		1.0			4.0
	水	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	触媒 A	0.6	0.6	0.2	0.2	0.2
	触媒 B	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1
	イソシアナート A (NCO/OH)	53.1 105	54.0 105	53.1 105	53.1 105	56.6 105
モールド発泡	CT(秒)	1.5	1.3	2.1	2.0	1.2
	GT(秒)	4.8	4.0	6.5	6.0	3.5
	RT(秒)	9.0	7.0	11.0	10.5	8.0
	硬化時間(分)	5	4.5	3	3	3
	密度(g/cm³)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
	脱型硬度(TypeC)	36	36	40	40	42
	成形状況	良	良	良	良	収縮
	フォッギング(%)	0.30	0.25	0.25	0.25	0.14
	色差 ΔE	3.1	2.0	1.2	1.8	0.8
	表皮のEL(%)	60	80	130	110	190

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、生産性、耐フォッギン

グ性、耐塩ビ表皮劣化性に優れた半硬質フォームが得られる。

【手続補正書】

【提出日】平成6年11月16日

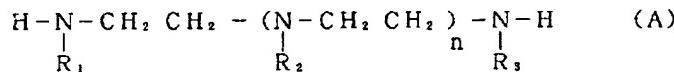
【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は炭素数1～3の低級アルキル基又はアルケニル基を、nは0または1～3の整数を表す。)

【請求項4】 分子量1500～12000のアミンベースポリエーテルポリオールのアミン基材が下記一般式(A)で示される化合物であることを特徴とする請求項3項記載の半硬質ウレタンフォームの製造方法。

【化2】

【手続補正書】

【提出日】平成7年9月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

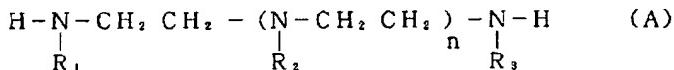
【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミンベースポリエーテルポリオールを含むポリオール、ポリエーテルポリアミン、水およびその他助剤を含むレジン成分とイソシアナート成分を反応させて得られる半硬質ウレタンフォームにおいて、アミンベースポリエーテルポリオールが分子量1500～1

2000のものであり、その使用量がポリオールの総量100重量部中5～80重量部であり、ポリエーテルポリアミンが末端に1級およびまたは2級アミンを有し、分子量1500～12000のものであり、その使用量がポリオールの総量100重量部に対して1～30重量部であることを特徴とする半硬質ウレタンフォーム。

【請求項2】 分子量1500～12000のアミンベースポリエーテルポリオールが下記一般式(A)で示される化合物をアミノ基材とするものであることを特徴とする請求項1項記載の半硬質ウレタンフォーム。

【化1】



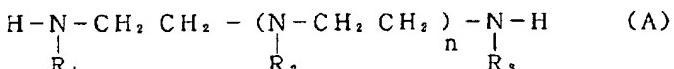
(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は炭素数1～3の低級アルキル基又はアルケニル基を、nは0または1～3の整数を表す。)

を有し、分子量1500～12000のものであり、その使用量がポリオールの総量100重量部に対して1～30重量部であることを特徴とする半硬質ウレタンフォームの製造方法。

【請求項3】 アミンベースポリエーテルポリオールを含むポリオール、ポリエーテルポリアミン、水およびその他助剤を含むレジン成分とイソシアナート成分を反応させて半硬質ウレタンフォームを製造する方法において、アミンベースポリエーテルポリオールが分子量1500～12000のものであり、その使用量がポリオールの総量100重量部中5～80重量部であり、ポリエーテルポリアミンが末端に1級およびまたは2級アミン

【請求項4】 分子量1500～12000のアミンベースポリエーテルポリオールが下記一般式(A)で示される化合物をアミノ基材とするものであることを特徴とする請求項3項記載の半硬質ウレタンフォームの製造方法。

【化2】



表す。)

(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は炭素数1～3の低級アルキル基又はアルケニル基を、nは0または1～3の整数を

【請求項5】 型に装着した表皮と、これに注型し発泡

して得られる請求項 1 項記載の半硬質ウレタンフォームとを一体に成形させること特徴とする半硬質ウレタンフォームの成形方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、ウレタンフォーム中のアミン触媒を低減して、フォッギング、表皮の変褪色、劣化現象を改良し、しかも、生産性を維持した半硬質ウレタンフォームおよ

びその製造法を提供することである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

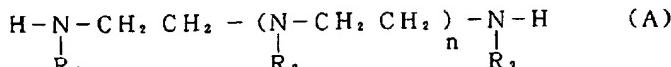
【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】さらに本発明は、分子量1500～1200のアミンベースポリエーテルポリオールが下記一般式(A)で示される化合物をアミン基材とするものであることを特徴とする前記半硬質ウレタンフォームおよびその製造方法に関するものである。

【化3】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は炭素数1～3の低級アルキル基又はアルケニル基を、 $n$ は0または1～3の整数を表す。)

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】上記一般式(A)で示される化合物としては、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N',N''-トリメチルジエチレントリアミン、N,N',N'',N'''-テトラメチルトリエチレンテトラミン、N-メチル-N'-エチルエチレンジアミン、N,N',N''-トリエチルジエチレントリアミン、N,N'-ジメチル-N'-イソプロピルジエチレントリアミン、N,N',N''-トリメチル-N'''-エチルトリエチレンテトラミンが含まれ、特にN,N',N''-トリメチルジエチレントリアミンが最も好ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】本発明に使用する発泡用アミン触媒は例えばウレタン化アミン触媒のトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-オクタデシルモルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、ジエチレントリアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブ

ロピレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブタンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス-[2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル]エーテル、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシリアミン、N,N,N',N'-ペニタメチルジエチレントリアミン、トリエチレンジアミンのギ酸塩および他の塩、第一および第二アミンのアミノ基のオキシルアルキレン付加物、N,N-ジアルキルピペラジン類のようなアザ環化合物、特開昭52-043517のβ-アミノカルボニル触媒、特開昭53-014279のβ-アミノニトリル触媒等である。これらの触媒は単独又は混合して用い、その使用量は活性水素をもつ化合物100重量部に対して、0.1～10重量部である。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】本発明の製造はモールドフォームの製造に有用である。又、RIM(反応射出成形)によつても可能である。得られるポリウレタンは軟質、半硬質フォームのいずれでもよいが半硬質フォームが好ましい。得られるポリウレタンの密度は0.03～0.30 g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることが好ましい。密度が0.03 g/cm<sup>3</sup>未満であると成形性が悪くなり好ましくなく、0.30 g/cm<sup>3</sup>を越えると経済的に好ましくない。本発明の半硬質ウレタンフォームは、型に装着した表皮に、上記の本発明にかかるアミンベースポリエーテルポリオールを含むポリオール、ポリエーテルポリアミン、水およびその他助剤を含むレジン成分とイソシアナート成分を含有するウレタン原液を注入して、反応させ、表皮との一体に成形する方法に好適に使用できる。この方法

により、高い生産性で各種用途、特に自動車内装部品として優れた一体成形品を得ることができる。本発明で得られる半硬質ウレタンフォームは主として、自動車内装

部品、例えば、クラッシュパッド、アームレスト、ヘッドラレスト等に用いられる。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 笹岡 邦男

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 堀 政身

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 上田 洋

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内